

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|---|--|---|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation 6 : H01M 8/10, 8/02 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/21777 |
| | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: | 22. Mai 1998 (22.05.98) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE97/02551 | | (81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 5. November 1997 (05.11.97) | | | |
| (30) Prioritätsdaten: 196 46 487.0 11. November 1996 (11.11.96) DE | | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; D-52425 Jülich (DE). | | | |
| (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DOHLE, Hendrik [DE/DE]; Cäcilienstrasse 53 a, D-52249 Eschweiler (DE). PEI- NECKE, Volker [DE/DE]; Plochingen Strasse 28, D-73730 Esslingen (DE). BUSENBENDER, Ilona [DE/DE]; Hu- bertusstrasse 43, D-52064 Aachen (DE). KELS, Thorsten [DE/DE]; Mühlenend 15, D-52428 Jülich (DE). | | | |
| (74) Anwalt: KÖNIG, Werner, E.; Habsburgerallee 23-25, D-52064 Aachen (DE). | | | |

(54) Title: FUEL CELL ELECTRODE-ELECTROLYTE UNIT

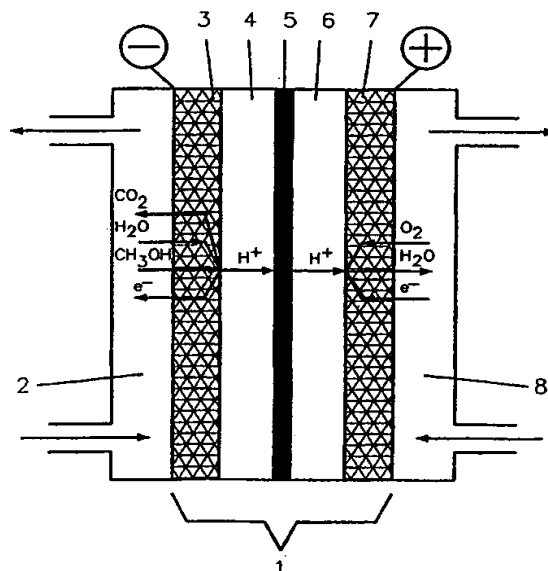
(54) Bezeichnung: ELEKTRODEN-ELEKTROLYT-EINHEIT FÜR EINE BRENNSTOFFZELLE

(57) Abstract

One disadvantage of known fuel cell electrolyte layers is that they do not only let hydrogen ions (protons) through but do the same in part with regard to hydrate sheaths or a part of the fuel. In methanol driven fuel cells the electrolyte enables methanol molecules to pass through. The problem is solved by an electrode-electrolyte unit wherein the electrolyte is divided up into two electrolyte layers (4, 6) with a blocking layer (5) in between. The blocking layer is made from a non-porous or closed pore material which absorbs protons on one side, emits them on the opposite side and is impervious to all other substances. Preferably, the blocking layer (5) is made from a palladium silver alloy. The electrode-electrolyte unit is suitable for fuel cells involving the use of a fuel whose protons can be catalytically separated on the anode, e.g. hydrogen or methanol.

(57) Zusammenfassung

Ein Nachteil der bekannten Elektrolytschichten von Brennstoffzellen ist, daß nicht nur Wasserstoffionen (Protonen) passieren können, sondern teilweise auch die Hydrathüllen der Wasserstoffionen oder ein Teil des Brennstoffs. Bei methanolbetriebenen Brennstoffzellen werden Methanolkükle vom Elektrolyt durchgelassen. Das Problem wird mit einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit beherrscht, bei der der Elektrolyt in zwei Elektrolytschichten (4, 6) aufgeteilt ist, zwischen denen eine Sperrschicht (5) aus einem porenfreien oder geschlossenenporenigen, auf der einen Seite protonenaufnehmenden und auf der gegenüberliegenden Seite protonenabgebenden, für alle sonstigen Stoffe undurchlässigen Material angeordnet ist. Die Sperrschicht (5) besteht bevorzugt aus einer Palladium-Silber-Legierung. Die Elektroden-Elektrolyt-Einheit ist für Brennstoffzellen geeignet, für die ein Brennstoff verwendet wird, von dem an der Anode Protonen katalytisch abgespalten werden, z.B. Wasserstoff oder Methanol.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|--------------------------------------|----|--|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauritanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

ELEKTRODEN-ELEKTROLYT-EINHEIT FÜR EINE BRENNSTOFFZELLE

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft eine Elektroden-Elektrolyt-Einheit für eine Brennstoffzelle, bestehend aus einem protonenleitfähigen Elektrolyt, der auf einer Seite mit einer katalytisch aktiven Anode und auf der gegenüberliegenden Seite mit einer katalytisch aktiven Kathode versehen ist, und die mit einem Brennstoff arbeitet, von dem an der Anode Protonen abgespalten werden. Als Brennstoff kann z. B. Wasserstoff oder Methanol dienen. Als Elektrolyte kommen Membranen oder andere, z. B. aus Keramik bestehende Festelektrolyte oder Flüssigelektrolyte in Frage.

Brennstoffzellen sind Systeme, die chemische in elektrische Energie umwandeln. Das zentrale elektrochemische Funktionselement einer Brennstoffzelle ist die Elektroden-Elektrolyt-Einheit. Eine solche Elektroden-Elektrolyt-Einheit mit einem keramischen Feststoffelektrolyten ist z. B. aus DE 40 33 286 A1 bekannt. Weitere protonenleitfähige Feststoffelektrolyte in Form von Oxiden oder Fluoriden werden in DE 39 29 730 C2 = EP 0 417 464 A1 vorgeschlagen.

25

Membranbrennstoffzellen weisen eine ionenleitfähige Membran auf, die zwischen zwei katalytisch aktiven Elektroden, der Anode und der Kathode, angeordnet ist. Als Membran wird beispielsweise ein polymeres Material benutzt. Als Anodenmaterial wird bevorzugt Platin oder eine Platin-Ruthenium-Legierung, als Kathodenmaterial Platin verwendet. Das Anoden- und Kathodenmaterial wird entweder naßchemisch auf der Membran abgeschieden oder es liegt in Pulverform vor und wird mit der Membran heißverpreßt.

35

In der DE-PS 42 41 150 sind Verfahren beschrieben, nach denen derartige Membran-Elektroden-Einheiten hergestellt werden können.

- 2 -

Bei einer Brennstoffzelle, die, wie eingangs angegeben, direkt mit Methanol betrieben wird, sogenannte Direkt-Methanol-Brennstoffzellen, oder mit einem anderen Brennstoff, von dem an der Anode der Membran-Elektroden-Einheit Protonen abgespalten werden, durchdringen diese die Elektrolytschicht und reagieren auf der Kathodenseite mit dem dort zugeführten Sauerstoff unter Bildung von Wasser. Analog funktionieren Brennstoffzellen, die mit Wasserstoff betrieben werden.

10

Ein Nachteil der bekannten Brennstoffzellen ist, daß nicht nur die Ionen den Elektrolyt passieren können, sondern teilweise auch die Hydrathüllen der Wasserstoffionen oder ein Teil des Brennstoffs. Bei methanolbetriebenen Brennstoffzellen werden Methanolmoleküle von dem Elektrolyt durchgelassen.

15

Der Nachteil ist, daß das Methanol einmal die Kathode vergiftet, was zu einer verminderten Zellspannung führt, und zum anderen der oxidierbare Anteil des Methanols an der Anode vermindert wird, wodurch der Brennstoff-Ausnutzungsgrad der Brennstoffzelle reduziert wird.

20

Bei Wasserstoffbrennstoffzellen tritt durch die Wasserverschleppung eine Austrocknung der Anode ein, was zu einer Leistungsminderung führt. Es ist deshalb erforderlich, den Wasserstoff zusätzlich zu befeuchten.

25

Bisherige Lösungsansätze des Problems der Methanoldiffusion bestehen bei Direkt-Methanol-Brennstoffzellen zum Teil darin, durch eine Verbesserung der Anodenkinetik, z.B. durch eine entsprechende Aktivität der Anode, das Methanol vollständig an der Anode umzusetzen, damit sich an der Phasengrenze Anode/Elektrolyt eine niedrige Methanolkonzentration einstellt. Dadurch soll eine Reduzierung der in die Elektrolytschicht eindringenden und diese durchdringenden Methanolmenge erreicht werden. Es sind aber bislang keine Anodenstrukturen bekanntgeworden, die das Diffundieren von Metha-

30

35

- 3 -

nol in allen Betriebszuständen ausreichend verhindern könnten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Elektroden-
5 Elektrolyt-Einheit der eingangs genannten Art anzugeben, bei der das Durchdringen des verwendeten Brennstoffs oder das Durchdringen von Wasser durch die Elektrolytschicht verhindert wird.

10 Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der Elektrolyt in zwei Elektrolytschichten aufgeteilt ist, zwischen denen eine ein- oder mehrlagige Sperrschicht aus einem porenfreien oder geschlossenporigen, auf der einen Seite protonenaufnehmenden und auf der gegenüberliegenden Seite
15 protonenabgebenden, für alle sonstigen Stoffe undurchlässigen Material angeordnet ist.

Je nach den Erfordernissen können die Elektrolytschichten gleich oder verschieden dick sein und aus dem gleichen, z.
20 B. polymeren, oder aus verschiedenartigen Materialien hergestellt sein.

Die Sperrschicht ist insbesondere für Methanol und Wasser undurchlässig. Als geeignetes Sperrschichtmaterial hat sich
25 eine Palladium-Silber-Legierung erwiesen.

Der Silberanteil in der Legierung beträgt bevorzugt mindestens 25 Gew.-%. Die Wasserstoffionen (Protonen) können durch diese Sperrschicht mit geringem Widerstand quasi diffundieren, indem sie auf einer Seite zu Wasserstoff rekombinieren, der die Sperrschicht dann durchdringt und auf der gegenüberliegenden Seite wieder dissoziiert wird, während andere Stoffe mit hohen Molekülgrößen, hier insbesondere Wasser und Methanol, zurückgehalten werden. Die freigesetzten
30 Elektronen wandern zurück an die die Protonen aufnehmende Seite.

- 4 -

Als Sperrschicht wird bevorzugt eine Folie mit einer Dicke von 5-50 µm verwendet.

- 5 Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, die Sperrschicht auf beiden Seiten mit einer katalytisch aktiven, porösen Schicht mit hoher wirksamer Oberfläche zu beschichten.
- 10 Die poröse Schicht auf der der Anode zugewandten Seite hat dabei die Funktion, daß eine genügende Menge Wasserstoff gelöst wird, während die poröse Schicht auf der der Kathode zugewandten Seite bewirkt, daß die elektrochemisch wirksame Oberfläche vergrößert wird.
- 15 Diese poröse Schicht bzw. diese porösen Schichten können in an sich bekannter Weise beispielsweise durch elektrochemische Abscheidung aufgebracht werden oder sie liegen in Form eines Pulvers vor, das auf die Sperrschicht aufgebracht
- 20 wird. Als Material für die poröse Schicht kommen wiederum eine Palladium-Silber-Legierung, Platin, eine Platin-Ruthenium-Legierung oder ein oder mehrere Elemente der VIII. Hauptgruppe des Periodensystems oder deren Legierungen in Frage.
- 25 Das Zusammenfügen des Sperrschichtverbundes mit den weiteren Elementen der Elektroden-Elektrolyt-Einheit geschieht dann in der bereits bekannten Weise, wie sie z. B. für Membran-Elektroden-Einheiten in mehreren Varianten in der oben
- 30 erwähnten Druckschrift beschrieben ist.

- Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Elektroden-Elektrolyt-Einheit, insbesondere bei Membranbrennstoffzellen und hier insbesondere für Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzellen, besteht darin, daß die Sperrschicht so dick gestaltet wird, daß sie wesentlich zur mechanischen Stabilität der Elektroden-Elektrolyt-Einheit
- 35 beiträgt. Günstige Werte sind 10-50 µm. Dies erlaubt, die

- 5 -

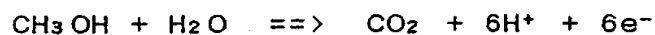
angrenzenden Polymerschichten sehr dünn (5-20 µm) zu halten, wodurch deren Protonenleitfähigkeit begünstigt wird. Ohne die Sperrschicht hat man insbesondere bei dünnen Polymermembranen das Problem, daß Sauerstoff von der Kathode zur Anode
5 diffundieren kann, wodurch die Leistung der Brennstoffzelle gemindert wird.

Die Erfindung soll nachstehend anhand eines Ausführungsbeispiels einer Membranbrennstoffzelle näher erläutert werden.
10 In den zugehörigen Zeichnungen zeigen

Fig.1 den schematischen Aufbau einer Membranbrennstoffzelle und

15 Fig.2 ein Schema für die Vorgänge an und in der Sperrschicht der Membran-Elektroden-Einheit.

Die erfindungsgemäße Elektroden-Elektrolyt-Einheit, hier eine Membran-Elektroden-Einheit 1, wie sie in Fig. 1 gezeigt
20 ist, grenzt an einen Anodenraum 2, zu dem ein Methanol-Wasser-Gemisch als Brennstoff zugeführt wird. Das Methanol gelangt an eine Anode 3, an der durch die Anodenreaktion



25

Wasserstoffionen (Protonen), Elektronen und Kohlendioxid gebildet werden. Die Elektronen werden an der Anode durch einen hier nicht gezeigten Stromverteiler in einen äußeren (Verbraucher-)Stromkreis ab- und der Kathode zugeführt. Die
30 Wasserstoffionen durchdringen eine anschließende Elektrolytschicht, die aus einer Polymermembran 4 besteht, wobei auch noch Methanol und Wasser mitverschleppt werden. Durch eine daran anschließende erfindungsgemäße Sperrschicht 5 aus einer Palladium-Silber-Legierung werden Methanol und Wasser
35 zurückgehalten, während die Protonen quasi diffundieren können (siehe die oben angegebene bzw. weiter unten noch einmal näher erklärte Funktionsweise).

- 6 -

Auf die Sperrschicht 5 folgt eine übliche Polymermembran 6, durch die die Wasserstoffionen zu einer Kathode 7 gelangen, an der sie mit dem Sauerstoff reagieren, der der Kathode 7 im Kathodenraum 8 zugeführt wird.

Die Membran-Elektroden-Einheit 1 wird auf folgende Weise hergestellt:

- 10 Auf eine dünne Palladium-Silber-Folie (ca. 5 μm) wird beidseitig durch elektrochemische Abscheidung eine rauhe und mikroporöse Palladium-Silber-Struktur mit einer Schichtdicke von jeweils ca. 3 μm aufgebracht. Diese porösen Schichten 5a, 5b sind in Fig. 2 beidseits der Sperrschicht 5 angedeu-
- 15 tet. Die poröse Struktur ist erwünscht, um für die beiden erforderlichen elektrochemischen Reaktionen jeweils eine große Oberfläche zur Verfügung zu haben und einen Bereich zu schaffen, der sowohl elektronen- als auch ionenleitend ist.
- 20 Die so entstandene Zwischenschicht wird nun beidseitig mit einem ionenleitenden Polymer beschichtet. Dazu wird eine Lösung des Polymers in einer Wasser-Alkohol-Mischung mit einer Sprühpistole bei gleichmäßiger Verteilung langsam auf eine poröse Schicht aufgesprüht. Als Sprühgas kommt dabei
- 25 Stickstoff zum Einsatz. Die Polymerschicht sorgt für eine intensive Anbindung des ionenleitenden Polymers an die Oberfläche der Zwischenschicht, indem sie die porösen Zwischenräume an der Oberfläche der porösen Schicht ausfüllt. Nach dem Trocknen wird die andere Seite der Zwischenschicht auf
- 30 die gleiche Art und Weise behandelt.

Der so entstandene Sperrschicht-Polymer-Verbund (ca. 10-15 μm dick) wird nun nach dem Trocknen der zweiten Seite mit zwei Polymermembranen 4 und 6 mittels eines Heißpreßverfahrens zur erfindungsgemäßen Membran verbunden. Dazu wird der

35 Verbund zwischen zwei Polymermembranen 4 und 6 (jeweils ca. 50 μm dick) eingelegt und durch Anwendung von Druck und Temperatur mit diesen verpreßt. Günstige Prozeßparameter sind

- 7 -

ein Druck von 200 bar, eine Temperatur von 130°C sowie eine Preßzeit von 10 Minuten.

5 Diese mit einer Sperrschicht versehene Membran kann nun in einer herkömmlichen Membran-Elektroden-Einheit Verwendung finden, indem sie auf ähnliche Weise mit einer Kathode versehen wird.

10 Der Wirkungsmechanismus der Sperrschicht kann folgendermaßen verstanden werden, wie nachfolgend anhand von Fig. 2 erklärt wird:

An der der Anode 3 zugewandten Seite rekombinieren die von der Anode 3 kommenden Wasserstoffionen $2H^+$ (Protonen) an der
15 Oberfläche der Sperrschicht 5, insbesondere in der oberen porösen Schicht 5a, wieder zu Wasserstoff H_2 (Reduktion), der durch die Paladium-Silber-Folie hindurchdiffundiert. An der gegenüberliegenden Oberfläche (poröse Schicht 5b) wird er beim Austreten wieder zu Wasserstoffionen $2H^+$ dissoziiert
20 (Oxidation), wobei die an der Anodenseite eingefangenen freien Elektroden des Sperrschichtverbundes wieder abgegeben werden. Die freigesetzten Elektronen $2e^-$ wandern durch die metallische Sperrschicht 5 hindurch wieder zur Anodenseite.

25 Vereinfacht läßt sich die eingebrachte Zwischenschicht als elektro-chemisches Hilfssystem betrachten, bei dem zwischen einer Hilfskathode (poröse Schicht 5a - Reduktion von Wasserstoffionen) und einer Hilfsanode (poröse Schicht 5b - Oxidation von Wasserstoff) sowohl Stofftransport als auch
30 entgegengesetzt ablaufender Elektronentransport stattfinden.

Durch dieses Prinzip wird sichergestellt, daß nur Wasserstoffionen die Brennstoffzellen-Kathode erreichen können.

- 8 -

Ansprüche

1. Elektroden-Elektrolyt-Einheit für eine Brennstoff-
5 zelle, bestehend aus einem protonenleitfähigen Elektrolyt, der auf einer Seite mit einer katalytisch aktiven Anode (3) und auf der gegenüberliegenden Seite mit einer katalytisch aktiven Kathode (7) versehen ist, und die mit einem Brennstoff arbeitet, von dem an der Anode (3) Protonen abgespal-
10 ten werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt in zwei Elektrolytschichten (4, 6) aufgeteilt ist, zwischen denen eine ein- oder mehrlagige Sperrschicht (5) aus einem porenfreien oder geschlossenporigen, auf der einen Seite protonenaufnehmenden und auf der gegenüberliegenden Seite
15 protonenabgebenden, für alle sonstigen Stoffe undurchlässigen Material angeordnet ist.
2. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht (5) aus einer
20 Palladium-Silber-Legierung besteht.
3. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Silberanteil an der Legierung mindestens 25 Gew.-% beträgt.
- 25 4. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht (5) eine Folie ist.
- 30 5. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie eine Dicke von 5-50 µm hat.
6. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach einem der
35 vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht (5) auf beiden Seiten mit einer katalytisch aktiven, porösen Schicht (5a, 5b) mit hoher wirksamer Oberfläche beschichtet ist.

- 9 -

7. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Schicht (5a, 5b) durch elektrochemische Abscheidung aufgebracht ist.

5

8. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Schicht (5a, 5b) in Form eines auf die Sperrschicht (5) aufgetragenen Pulvers vorliegt.

10

9. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Schicht (5a, 5b) eine Dicke von 1-20 µm hat.

15

10. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Schicht (5a, 5b) aus einer Palladium-Silber-Legierung besteht.

20

11. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Schicht (5a, 5b) aus Platin besteht.

12. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Schicht (5a, 5b) aus einer Platin-Ruthenium-Legierung besteht.

13. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Schicht (5a, 5b) aus einem oder mehreren Elementen der VIII. Hauptgruppe des Periodensystems oder deren Legierungen besteht.

1/2

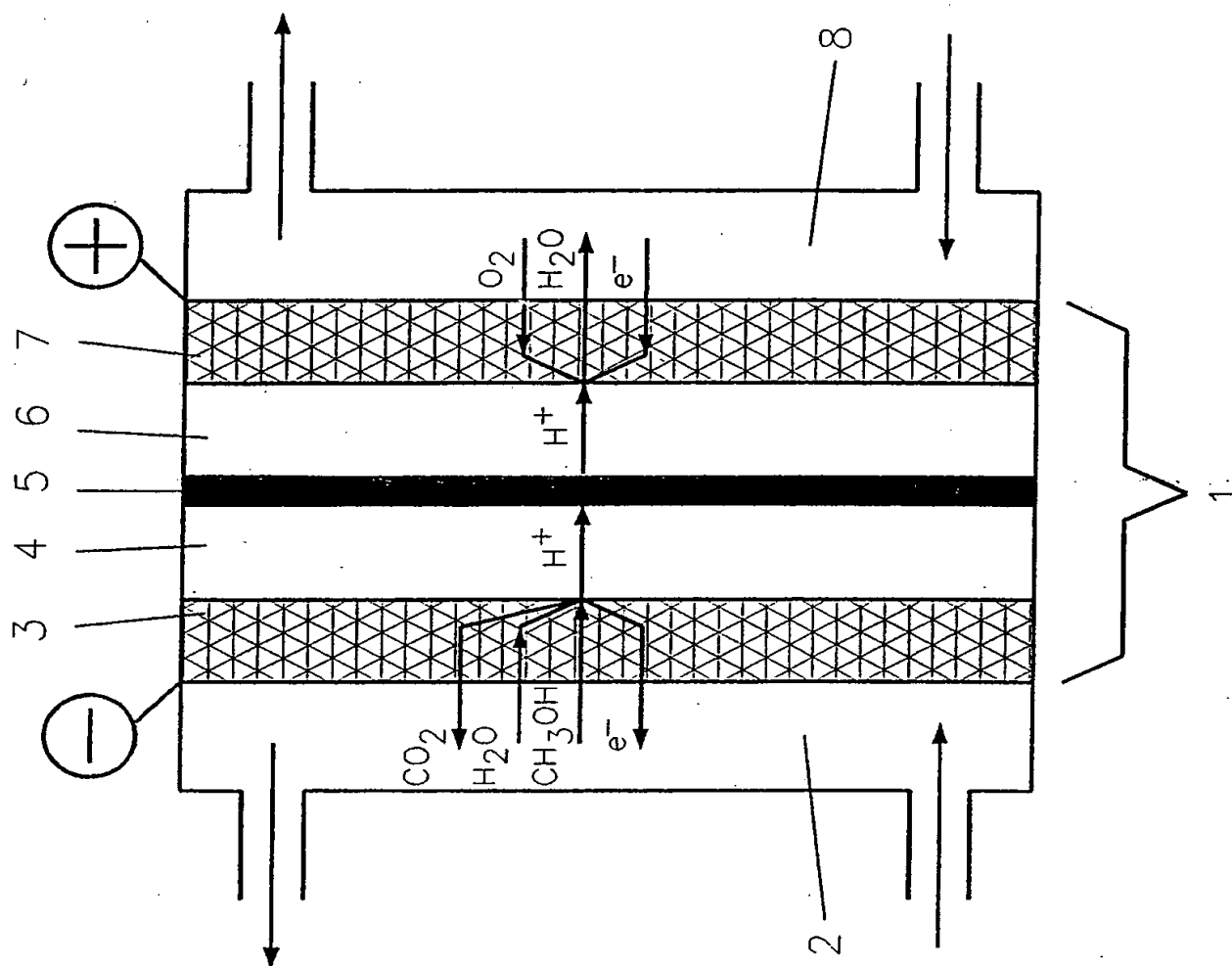


Fig.1

2/2

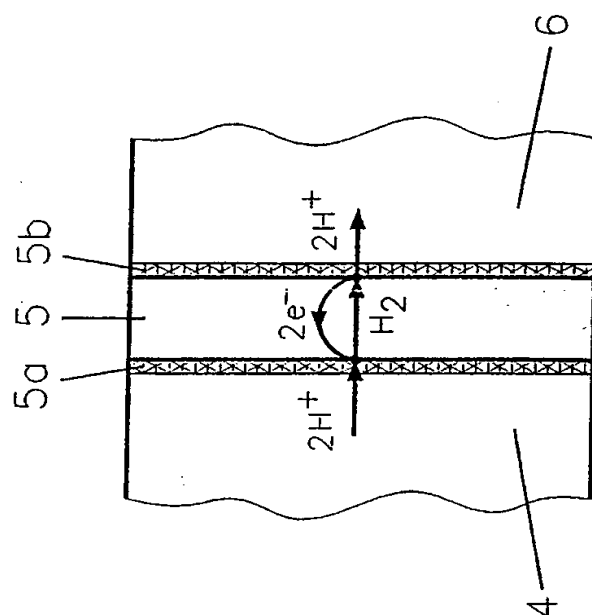


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 97/02551

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 H01M8/10 H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | DE 42 41 150 C (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 1 June 1994 cited in the application see abstract; figures 1,2; table 1 see page 8, line 14 - line 45 ---- | 1,6,9,11 |
| A | WO 96 29752 A (DU PONT ;GROT WALTHER GUSTAV (US); RAJENDRAN GOVINDARAJULU (US)) 26 September 1996 see page 15, line 3 - line 30; figure 1 see page 4, line 10 - line 18; claims 1,4,13 ----- | 1,6,11 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 March 1998

Date of mailing of the international search report

07/04/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Andrews, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 97/02551

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 4241150 C | 01-06-94 | WO 9414203 A | 23-06-94 |
| | | DE 59306542 D | 26-06-97 |
| | | EP 0672305 A | 20-09-95 |
| | | JP 8504293 T | 07-05-96 |
| | | US 5723086 A | 03-03-98 |
| WO 9629752 A | 26-09-96 | EP 0815606 A | 07-01-98 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/02551

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 H01M8/10 H01M8/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie [*] | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|---|--------------------|
| A | DE 42 41 150 C (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 1. Juni 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Abbildungen 1,2; Tabelle 1 siehe Seite 8, Zeile 14 - Zeile 45 ----- | 1,6,9,11 |
| A | WO 96 29752 A (DU PONT ; GROT WALTHER GUSTAV (US); RAJENDRAN GOVINDARAJULU (US)) 26. September 1996 siehe Seite 15, Zeile 3 - Zeile 30; Abbildung 1 siehe Seite 4, Zeile 10 - Zeile 18; Ansprüche 1,4,13 ----- | 1,6,11 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^{*} Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

| | |
|---|--|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 20. März 1998 | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 07/04/1998 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Andrews, M |

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)